

JP 2001-160633

**Pressure based extraction procedure for thermoelectric material, involves maintaining specific distance between outer surface of lump and internal surface of container, to obtain specific distance ratio**

**Patent Assignee:** AISIN SEIKI KK

**Inventors:** HORI S; KOJIMA H; SUGIURA H; TAUCHI H

#### Patent Family (1 patent, 1 country)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 2001160633	A	20010612	JP 1999341137	A	19991130	200149	B

**Priority Application Number (Number Kind Date):** JP 1999341137 A 19991130

#### Patent Details

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
JP 2001160633	A	JA	16	15	

#### Alerting Abstract: JP A

**NOVELTY** - A lump (2) is maintained in the cavity between the pressurizing blocks (33,35) inside a molding container (31). The outer surface of lump is maintained at maximum distance (a) from the internal surface of container, with respect to vertical axis. The minimum distance (b) between lump and container is set such that ratio a/b is below 3. A predefined pressure is applied to lump, through pressurizing blocks, during deformation.

**USE** - For extracting thermoelectric material of thermoelectric device, during hot forging and rolling.

**ADVANTAGE** - Prevents variation in fluid receptacle of cavity by maintaining proper gap between lump and container, thereby electrical characteristic of device is improved.

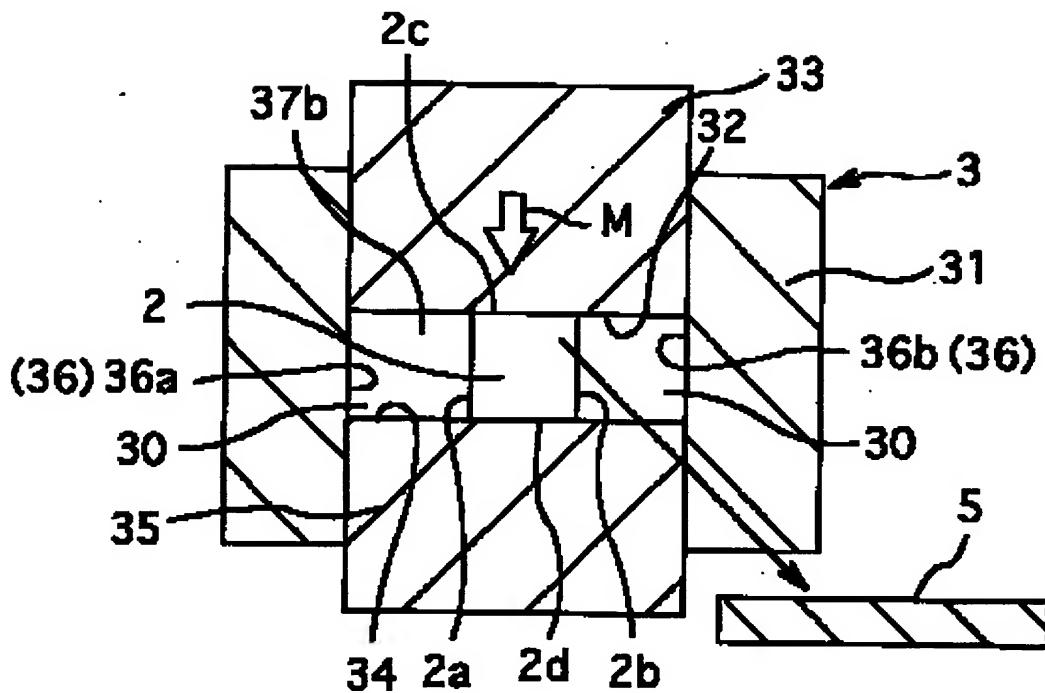
**DESCRIPTION OF DRAWINGS** - The figure shows the sectional view of the molding apparatus. (Drawing includes non-English language text).

2 Lump

31 Molding container

33,35 Pressurizing blocks

#### Main Drawing Sheet(s) or Clipped Structure(s)



**International Classification (Main): H01L-035/34**

**Original Publication Data by Authority**

**Japan**

Publication Number: JP 2001160633 A (Update 200149 B)

Publication Date: 20010612

**\*\*METHOD FOR PRESSURIZING AND EXTENDING THERMOELECTRIC MATERIAL\*\***

Assignee: AISIN SEIKI CO LTD (AISE)

Inventor: TAUCHI HITOSHI Hori SATOSHI SUGIURA HIROTANE KOJIMA HIROYASU

Language: JA (16 pages, 15 drawings)

Application: JP 1999341137 A 19991130 (Local application)

Original IPC: H01L-35/34(A)

Current IPC: H01L-35/34(A)

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10837601

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-160633

(P 2001-160633 A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int. Cl. 7  
H01L 35/34

識別記号

F I  
H01L 35/34

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全16頁)

(21) 出願番号 特願平11-341137  
(22) 出願日 平成11年11月30日 (1999.11.30)

(71) 出願人 000000011  
アイシン精機株式会社  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地  
(72) 発明者 田内 比登志  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内  
(72) 発明者 堀 智  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内  
(74) 代理人 100081776  
弁理士 大川 宏

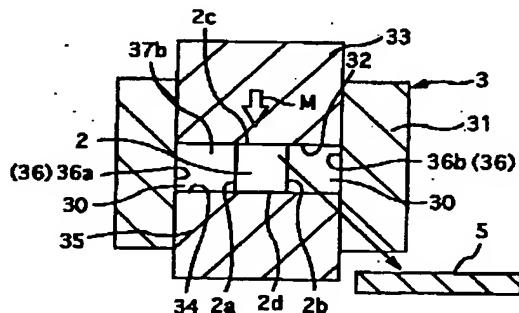
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱電材料の加圧延伸方法

(57) 【要約】

【課題】熱電特性のばらつきを低減させる熱電材料の製造方法を提供する。

【解決手段】熱電特性を奏し得る熱電材料で形成された加圧対象物2を成形容器31のキャビティ30内に配置する配置工程と、成形容器31のキャビティ30内の加圧対象物2を加圧体により加圧して加圧対象物2を加圧延伸して延伸体5を形成する加圧延伸工程とを順に実施する熱電材料の加圧延伸方法である。配置工程では、成形容器31のキャビティ30内に収容された加圧対象物2の外壁面から垂直に成形容器31の内壁面まで達する距離のうち、最大距離／最小距離を $\alpha$ 値としたとき、 $\alpha$ 値が3を越えないように設定する。成形容器31は、加圧対象物2をキャビティ30内の設定位置に位置決めする位置決め部をもち、配置工程では、成形容器31の位置決め部に加圧対象物2を位置決めすることが好まし  
い。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱電特性を奏し得る熱電材料で形成された加圧対象物と、前記加圧対象物を収容するキャビティをもつ成形容器とを用意する工程と、

前記加圧対象物を前記成形容器のキャビティ内に配置する配置工程と、

前記成形容器のキャビティ内の前記加圧対象物を加圧体により加圧して前記加圧対象物を塑性加工により加圧延伸して延伸体を形成する加圧延伸工程とを順に実施する熱電材料の加圧延伸方法において、

前記配置工程では、前記成形容器のキャビティ内に収容された前記加圧対象物の外壁面から垂直に前記成形容器の内壁面まで達する線分のうち、同一軸上に位置する線分の最大距離aと最小距離bの比 $\alpha (= a/b)$ が3を越えないような前記最大距離aと前記最小距離bが定義できるように前記加圧対象物を前記キャビティ内に配置することを特徴とする熱電材料の加圧延伸方法。

【請求項2】熱電特性を奏し得る熱電材料で形成された加圧対象物と、前記加圧対象物を収容するキャビティをもつ成形容器とを用意する工程と、

前記加圧対象物を前記成形容器のキャビティ内に配置する配置工程と、

前記成形容器のキャビティ内の前記加圧対象物を加圧体により加圧して前記加圧対象物を塑性加工により加圧延伸して延伸体を形成する加圧延伸工程とを順に実施する熱電材料の加圧延伸方法において、

前記配置工程では、前記加圧延伸工程での塑性加工によって前記加圧対象物が塑性変形するときの材料流動距離のうち、最大流動距離cと最小流動距離bとの比 $\beta (= c/d)$ が3を超えないように前記加圧対象物を前記キャビティ内に配置することを特徴とする熱電材料の加圧延伸方法。

【請求項3】請求項1または2において、前記成形容器は、前記加圧対象物を前記キャビティ内の設定位置に位置決めする位置決め部をもち、

前記配置工程では、前記成形容器の前記位置決め部に前記加圧対象物を位置決めした状態で前記キャビティに配置し、 $\alpha$ または $\beta$ が3を越えないように設定することを特徴とする熱電材料の加圧延伸方法。

【請求項4】熱電特性を奏し得る熱電材料で形成された加圧対象物と、前記加圧対象物を収容するキャビティをもつ成形容器とを用意する工程と、

前記加圧対象物を前記成形容器のキャビティ内に配置する配置工程と、

前記成形容器のキャビティ内の前記加圧対象物を加圧体により加圧して加圧対象物を塑性加工により加圧延伸して延伸体を形成する加圧延伸工程とを順に実施する熱電材料の加圧延伸方法において、

前記成形容器は、前記加圧対象物を前記キャビティ内の設定位置に位置決めする位置決め部をもち、

10 前記配置工程では、前記成形容器の前記位置決め部に前記加圧対象物を位置決めした状態で前記キャビティに配置することを特徴とする熱電材料の加圧延伸方法。

【請求項5】熱電特性を奏し得る熱電材料で形成された加圧対象物と、前記加圧対象物を収容する第1キャビティをもつ第1成形容器と、前記第1成形容器の第1キャビティよりも延伸方向に延設された第2キャビティをもつ第2成形容器とを用意する工程と、

前記加圧対象物を前記第1成形容器の第1キャビティ内のうち前記第1キャビティ中心よりも一方に寄せて配置する第1配置工程と、

前記第1成形容器の第1キャビティ内の前記加圧対象物を加圧体により加圧して前記加圧対象物を塑性加工により加圧延伸して第1延伸体を形成する第1加圧延伸工程と、

前記第1延伸体を前記第2成形容器の第2キャビティ内のうち前記第2キャビティ中心よりも前記一方と逆方向に寄せて配置する第2配置工程と、

前記第2成形容器の第2キャビティ内の前記第1延伸体を加圧体により加圧して前記第1延伸体を塑性加工により加圧延伸して第2延伸体を形成する第2加圧延伸工程とを含むことを特徴とする熱電材料の加圧延伸方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱電特性が改善された熱電材料を得ることができる熱電材料の加圧延伸方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子冷却素子、電子加熱素子、熱電発電素子等といった熱電デバイスに使用される熱電材料は、その結晶構造に起因した熱電特性の異方性を持っていることが多い。この結晶方位の配向を揃えることによって高性能の熱電材料を得ることができる。そこで、近年、特開平10-178218号公報に開示されているように、熱電材料で形成された加圧対象物に対して、熱間すえ込み鍛造や圧延などの塑性加工を施すことによって、加圧対象物を延伸させて延伸体を形成し、これにより熱電材料の配向性を上げ、熱電材料の熱電特性を向上させるとともに、熱電材料の強度を向上させる技術が開発されている。

【0003】この公報技術によれば、塑性変形により、熱電材料の組織を構成する結晶粒は偏平状に塑性変形を起こし、その劈開面が圧縮方向に対して垂直になるよう配向していくと記載されている。前記公報技術が熱電材料の熱電特性の改善に有効であることからもわかるように、熱電材料は、熱電特性が材料内部の結晶方位に敏感な材料である。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】ところで熱電材料を利用した熱電デバイスにおいては、一般的には、熱電材料で

形成された延伸体からカットされたチップを搭載する。熱電特性のばらつきを抑制して熱電デバイスの充分な性能を確保するためには、1個の延伸体において得られる各部位の配向性ができるだけばらつかないことが好ましい。

【0005】さらに、延伸体を加圧延伸で数多く製造すると共に、数多くの延伸体からカットされたチップを熱電デバイスに搭載する場合には、製造された多数の延伸体のそれぞれの配向性ができるだけばらつかないことが好ましい。即ち、数多く延伸体を加圧延伸で製造する場合には、数が多い延伸体間において配向性ができるだけ同程度であることが好ましい。

【0006】本発明は上記した実情に鑑みてなされたものであり、熱電特性のばらつきが低減した熱電デバイスを製造するのに有利な熱電材料の製造方法を提供することを共通の課題とするにある。

【0007】本発明者は上記した課題のもとに熱電材料の製造方法について鋭意開発を進めている。そして、成形容器のキャビティ内に収容された加圧対象物の外壁面から垂直に成形容器の内壁面まで達する線分のうち、同一軸上に位置する線分の最大距離 $a$ と最小距離 $b$ の比 $\alpha (=a/b)$ が3を越えないように、加圧対象物をキャビティ内に設置すれば、また、加圧延伸工程での塑性加工によって加圧対象物が塑性変形するときの材料流動距離のうち、最大流動距離 $c$ と最小流動距離 $d$ との比 $\beta (=c/d)$ が3を超えないように、加圧対象物をキャビティ内に設置すれば、加圧延伸された1個の延伸体において各部位の配向性のばらつきが低減できることを本発明者は知見し、試験で確認し、第1発明及び第2発明の製造方法を完成した。

【0008】また、熱電材料をキャビティ内の設定位置に成形容器に位置決めする位置決め部を形成し、熱電材料で形成された加圧対象物を成形容器の位置決め部に位置決めした状態で、その加圧対象物を加圧延伸した延伸体を形成すれば、加圧対象物の設置位置が毎回確実に固定的位置となるため、加圧延伸された延伸体の数が多いときであっても、各延伸体間における配向性のばらつきが低減できることを本発明者は知見し、試験で確認し、第3発明の製造方法を完成した。

【0009】また、熱電材料で形成された加圧対象物を第1成形容器の第1キャビティ内のうち第1キャビティ中心よりも一方に寄せて配置した状態で、第1加圧延伸工程を行って第1延伸体を形成し、その後、第1キャビティよりも延伸方向に長い第2キャビティをもつ第2成形容器を用い、第1延伸体を第2成形容器の第2キャビティ内のうち第2キャビティ中心よりも一方と逆方向に寄せて配置し、その状態で、第2加圧延伸工程を行い第2延伸体を形成すれば、第2延伸体における材料流れの左右のばらつきが抑制され、第2延伸体における配向性の左右のばらつきが低減できることを本発明者は知見

し、試験で確認し、第4発明の製造方法を完成した。

【0010】(1) すなわち、第1発明に係る熱電材料の加圧延伸方法は、熱電特性を奏し得る熱電材料で形成された加圧対象物と、加圧対象物を収容するキャビティをもつ成形容器とを用意する工程と、加圧対象物を成形容器のキャビティ内に配置する配置工程と、成形容器のキャビティ内の加圧対象物を加圧体により加圧して加圧対象物を塑性加工により加圧延伸して延伸体を形成する加圧延伸工程とを順に実施する熱電材料の加圧延伸方法において、配置工程では、成形容器のキャビティ内に収容された加圧対象物の外壁面から垂直に前記成形容器の内壁面まで達する線分のうち、同一軸上に位置する線分の最大距離 $a$ と最小距離 $b$ の比 $\alpha (=a/b)$ が3を越えないような最大距離 $a$ と最小距離 $b$ が定義できるように加圧対象物をキャビティ内に配置することを特徴とするものである。

【0011】前記した第1発明に係る熱電材料の加圧延伸方法によれば、配置工程で、成形容器のキャビティ内に収容された熱電材料の加圧対象物の外壁面から垂直に成形容器の内壁面まで達する線分のうち、同一軸上に位置する線分において、最大距離／最小距離を $\alpha$ としたとき、 $\alpha$ が3を越えないように設定する。このため、塊体が延伸されるときに、キャビティ内における各部位の流動状態の過度の差が低減される。この結果、加圧延伸の際に材料の流動現象がキャビティの各部位によって過度に偏ることが抑制される。すなわちキャビティの各部位における材料の流動状態の差ができるだけ抑制される。

【0012】なお、キャビティ内に収容された加圧対象物の外壁面から垂直に成形容器の内壁面まで達する線分のうち、同一軸上に位置する線分の最大距離 $a$ と最小距離 $b$ とを用いている。上記した最大距離 $a$ は、塑性加工によって加圧対象物が塑性変形するときの材料流動距離のうち最大流動距離と置き換えることができる。上記した最小距離 $b$ は、材料流動距離のうち最小流動距離と置き換えることができる。

【0013】第2発明に係る熱電材料の加圧延伸方法は、熱電特性を奏し得る熱電材料で形成された加圧対象物と、加圧対象物を収容するキャビティをもつ成形容器とを用意する工程と、加圧対象物を前記成形容器のキャビティ内に配置する配置工程と、成形容器のキャビティ内の加圧対象物を加圧体により加圧して加圧対象物を塑性加工により加圧延伸して延伸体を形成する加圧延伸工程とを順に実施する熱電材料の加圧延伸方法において、配置工程では、加圧延伸工程での塑性加工によって加圧対象物が塑性変形するときの材料流動距離のうち、最大流動距離 $c$ と最小流動距離 $d$ との比 $\beta (=c/d)$ が3を超えないように加圧対象物をキャビティ内に配置することを特徴とするものである。

【0014】前記した第2発明に係る熱電材料の加圧延伸方法によれば、配置工程で、加圧延伸工程での塑性加

工によって加圧対象物が塑性変形するときの材料流動距離のうち、最大流動距離cと最小流動距離bとの比 $\beta$ (=c/d)が3を超えないように設定する。このため、塊体が延伸されるときに、キャビティ内における各部位の流動状態の過度の差が低減される。この結果、加圧延伸の際に材料の流動現象がキャビティの各部位によって過度に偏ることが抑制される。すなわちキャビティの各部位における材料の流動状態の差ができるだけ抑制される。

【0015】(2) 第3発明に係る熱電材料の加圧延伸方法は、熱電特性を奏し得る熱電材料で形成された加圧対象物と、加圧対象物を収容するキャビティをもつ成形容器とを用意する工程と、加圧対象物を成形容器のキャビティ内に配置する配置工程と、成形容器のキャビティ内の加圧対象物を加圧体により加圧して加圧対象物を塑性加工により加圧延伸して延伸体を形成する加圧延伸工程とを順に実施する熱電材料の加圧延伸方法において、成形容器は、加圧対象物をキャビティ内の設定位置に位置決めする位置決め部をもち、配置工程では、成形容器の位置決め部に加圧対象物を位置決めした状態でキャビティに配置することを特徴とするものである。

【0016】前記した第3発明に係る熱電材料の加圧延伸方法によれば、成形容器は、熱電材料の加圧対象物を設定位置に位置決めする位置決め部をもち、配置工程では、成形容器の位置決め部に加圧対象物を位置決めした状態でキャビティに配置する。このように熱電材料の加圧対象物は加圧延伸前にキャビティ内において特定の位置に位置決めされる。このため、数多くの加圧対象物を加圧延伸させる場合であっても、加圧延伸された複数個の延伸体間における配向性のばらつきは、低減される。すなわち、1回目に加圧延伸された延伸体の特性と、2回目に加圧延伸された延伸体の特性と、3回目に加圧延伸された延伸体の特性との間におけるばらつきが低減される。4回目以降についても同様である。

【0017】(3) 第4発明に係る熱電材料の加圧延伸方法は、熱電特性を奏し得る熱電材料で形成された加圧対象物と、加圧対象物を収容する第1キャビティをもつ第1成形容器と、第1成形容器の第1キャビティよりも延伸方向に延設された第2キャビティをもつ第2成形容器とを用意する工程と、加圧対象物を第1成形容器の第1キャビティ内のうち第1キャビティ中心よりも一方に寄せて配置する第1配置工程と、第1成形容器の第1キャビティ内の加圧対象物を加圧体により加圧して加圧対象物を塑性加工により加圧延伸して第1延伸体を形成する第1加圧延伸工程と、第1延伸体を第2成形容器の第2キャビティ内のうち第2キャビティ中心よりも一方と逆方向に寄せて配置する第2配置工程と、第2成形容器の第2キャビティ内の第1延伸体を加圧体により加圧して第1延伸体を塑性加工により加圧延伸して第2延伸体を形成する第2加圧延伸工程とを含むことを特徴とする

ものである。

【0018】第4発明に係る方法においては、加圧対象物を第1成形容器の第1キャビティ内のうち第1キャビティ中心よりも一方に寄せて配置した状態で、第1加圧延伸工程を行い第1延伸体を形成する。その後、第1延伸体を第2成形容器の第2キャビティ内のうち第2キャビティ中心よりも一方と逆方向に寄せて配置し、その状態で、第2加圧延伸工程を行い第2延伸体を形成する。このような第4発明に係る方法においては、第1加圧延伸工程における延伸方向と、第2加圧延伸工程における延伸方向とは、互いに逆方向であるため、第2延伸体の延伸方向における材料流れの左右のばらつきが抑制される。よって第2延伸体における配向性の左右のばらつきが抑制される。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】第1発明～第4発明に係る熱電材料は、一般的には、結晶構造に起因した結晶性能の異方性をもつ。本発明に係る熱電材料としては、例えば、ビスマステルル系、ビスマスセレン系、アンチモンテルル系、アンチモンセレン系、ビスマステルルーアンチモン系の少なくとも1種があげられる。具体的には、Bi<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>、Bi<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>、Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>、Sb<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>の少なくとも1種があげられる。P(positive)型の熱電デバイスとしては例えば、ビスマステルルーアンチモン系があげられる。N(negative)型の熱電デバイスとしては例えば、ビスマステルル系、ビスマステルルーセレン系があげられる。熱電材料には銀等の添加剤を添加しても良い。熱電材料の電気伝導度を変化させる目的などのためである。

【0020】熱電材料で形成された加圧対象物としては、熱電材料の粉末を集合させた集合体、熱電材料の粉末を圧縮した圧粉体、熱電材料の粉末を圧縮した圧粉体を焼結した焼結体、熱電材料の溶湯を凝固させた単結晶あるいは多結晶の凝固体等を採用することができる。加圧対象物の形状としては角柱形状(立方体を含む)、円柱形状(軸長が長い円柱形状、軸長が短い円柱形状を含む)、球形状を採用することができる。

#### 【0021】

第1発明に係る方法によれば、配置工程で、成形容器のキャビティ内に収容された熱電材料の加圧対象物の外壁面から垂直に成形容器の内壁面まで達する距離のうち、最大距離/最小距離を $\alpha$ としたとき、 $\alpha$ が3を超えないように設定する。第2発明に係る方法によれば、配置工程で、加圧延伸工程での塑性加工によって加圧対象物が塑性変形するときの材料流動距離のうち、最大流動距離cと最小流動距離bとの比 $\beta$ (=c/d)が3を超えないように設定する。このように $\alpha$ 、 $\beta$ が設定されれば、キャビティの各部位における流動状態の過度の差が抑制され、加圧延伸の際ににおける流動現象がキャビティの各部位によって過度に偏ることが抑制さ

れる。

【0022】熱電材料の種類、要請される熱電特性、要請されるコスト等によっても相違するものの、延伸性のできるだけの均衡化を考慮すると、 $\alpha, \beta$ が2.5を越えないように、あるいは、2.0を越えないように、あるいは、1.5あるいは1.3あるいは1.2を越えないように設定することができる。従って、延伸性のできるだけの均衡化を考慮すると、 $\alpha, \beta$ としては1.0～2.0の範囲、1.0～1.5の範囲、1.0～1.4の範囲、1.0～1.3の範囲に設定することができると。加圧延伸の際の延伸性の均衡化のためには、 $\alpha, \beta$ としては、3を越えない範囲で1に近い方が好ましい。

【0023】成形容器は、 $\alpha, \beta$ が3を越えないように設定するように、加圧対象物をキャビティ内の設定位置に位置決めする位置決め部をもつことができる。

【0024】前記した位置決め部、及び、第3発明方法に係る位置決め部は、成形容器のキャビティに加圧対象物を設置の際に固定的位置に位置決めできるものであればよく、例えば、成形容器のキャビティを区画する内壁面、成形型のキャビティに設けた位置決め凹部、成形型のキャビティに設けた位置決め突部（ピンを含む）の少なくとも1種を採用することができる。

【0025】第3発明に係る加圧延伸方法によれば、必ずしも加圧対象物が成形型のキャビティの中心域に設置されなくても、すなわち、成形型のキャビティに偏った位置に位置決め部が設けられていたとしても、成形型のキャビティにおいて加圧対象物の設置場所が固定される。このため1個目の延伸体、2個目の延伸体、3個目の延伸体等において、加圧延伸の状態が基本的には同じ状態となる。4個以降についても同様である。換言すれば、延伸体を複数個形成したとしても、各延伸体における加圧延伸の状態は基本的には同じとなる。従って各延伸体からカットした熱電材料の複数個のチップ群から適宜選択したチップを用い、熱電デバイスを複数個組み付けた場合には、各熱電デバイスにおける熱電性能は平均化され易い。

【0026】第1発明～第4発明に係る方法においては、加圧対象物は加熱された状態であっても良いし、あるいは、常温領域であっても良い。加熱された状態のときには、熱電材料の組成等によっても相違するものの、加圧対象物の温度は100～700°C程度、250～650°C程度、350～550°C程度にできるが、これらに限定されるものではない。加圧力としては4.90～98.1 MPa (50～1000 kgf/cm²) 程度、19.6～78.5 MPa (200～800 kgf/cm²) 程度、29.4～58.8 MPa (300～600 kgf/cm²) にすることができるが、これらに限定されるものではない。加圧は鍛造プレスなどのように短時間で行っても、長い時間をかけて行っても良い。良好なる加圧延伸性を確保するためには、加圧を長

い時間継続させることが好ましい。加圧時間としては保持時間0～10時間程度、40分～5時間程度、1～4時間程度を適宜採用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0027】第4発明に係る方法においては、加圧対象物を第1成形容器の第1キャビティ内のうち第1キャビティ中心よりも一方に寄せて配置した状態で、第1加圧延伸工程を行い、加圧対象物を加圧体により加圧延伸して第1延伸体を形成する。その後、第1延伸体を第2成形容器の第2キャビティ内のうち第2キャビティ中心よりも一方と逆方向に寄せて配置し、その状態で、第2加圧延伸工程を行い、第2成形容器の第2キャビティ内の第1延伸体を加圧体により加圧延伸して第2延伸体を形成する。第1加圧延伸工程における延伸方向と、第2加圧延伸工程における延伸方向とは、互いに逆方向であるため、第2延伸体における材料流れの左右のばらつきが抑制される。

【0028】

【実施例】以下、本発明の各実施例について図面を参考しつつ説明する。

【0029】<実施例1>まず、ビスマス、アンチモン、テルルの原料（純度は3Nつまりスリーナイン：wt %で99.9%）をそれぞれ用意する。そしてBi<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>Te<sub>z</sub>の組成（数字はモル比）になるよう各原料を秤量し、原料を石英管に投入した。次に、上記した原料に対して添加物として銀を0.01wt %添加し、混合物を形成する。その後、真空ポンプで石英管内を $0.133 \times 10^3$  Pa (0.1 Torr) 以下の真空状態にして封止した。この石英管を700°Cにて1時間加熱しながら揺動させ、石英管内の混合物を溶解・攪拌する。その後、凝固冷却して合金化する。この合金を粉碎手段であるカッターミルにて粉碎して合金粉末とし、分級により粒径90 μm以下の熱電材料合金粉末を形成する。

【0030】図1は金型装置1を示す。金型装置1は、ダイス孔10をもつ円筒形状のダイス11と、ダイス11の上部に嵌合される直方体形状の上パンチ12と、ダイス11の下部に嵌合される直方体形状の下パンチ13と、ダイス11、上パンチ12、下パンチ13をそれぞれ収容する加熱室14をもつ箱状の加熱炉15と、加熱室14の空間内にダイス11を同軸的に包囲するように配置されたヒータ16と、ヒータ温度を検知する温度センサ（熱電対）17と、下パンチ13を保持するベース18と、上パンチ12を固定する上部スペーサ19と、ベース18を保持し加熱室14の下方に位置する油圧シリンダ（図示せず）からの圧力を伝える下部スペーサ20とを備えている。

【0031】上記した熱電材料合金粉末を、ダイス11のダイス孔10に所要量挿入した状態で、不活性ガス雰囲気中で、温度450°Cで圧力39.2 MPa (400

$\text{kg f/cm}^2$ ) で 30 分間ホットプレスする。これにより  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  のサイズをもつ熱電材料焼結体である加圧対象物としての塊体 2 を作製する。塊体 2 は外壁面 2a ~ 2d をもち、立方体形状をなす。立方体形状であれば、加圧対象物である塊体 2 の高さが抑えられ、後述の加圧延伸の際に塊体 2 の座屈変形を抑え得、延伸を正常に行うのに有利となる。

【0032】図 2 及び図 3 は加圧延伸装置 3 を示す。加圧延伸装置 3 は、キャビティ 30 を備えた厚肉の筒形状の硬質材料（金属またはセラミックス）で形成された成形容器 31 と、成形容器 31 の一端開口（上端開口）に摺動可能に嵌合されると共に平坦な第 1 加圧面 32 をもつ硬質材料（金属またはセラミックス）で形成された横断面で四角形状の第 1 加圧体 33 と、成形容器 31 の他端開口（下端開口）に摺動可能に嵌合されると共に平坦な第 2 加圧面 34 をもつ硬質材料（金属またはセラミックス）で形成された横断面で四角形状の第 2 加圧体 35 とを備えている。

【0033】図 2 に示すように、キャビティ 30 は、平面で横長の実質的に四角形状をなしており、互いに対向すると共に鉛直方向に沿った平坦な 2 個 1 対の第 1 内壁面 36 (36a, 36b) と、互いに対向すると共に鉛直方向に沿った平坦な 2 個 1 対の第 2 内壁面 37 (37a, 37b) とを備えている。

【0034】本実施例においては、加圧延伸されるときには、塊体 2 は、横長形状のキャビティ 30 ののびる方向、つまり矢印 X 方向において左右にのみ延伸されることになり、矢印 X 方向と 90 度異なる矢印 Y 方向には実質的に延伸されない。すなわち一軸方向に沿った延伸が行われることになる。

【0035】上記した熱電材料焼結体である塊体 2 を、図 2、図 3 (加圧延伸直前の状態を示す) に示すように、加圧延伸装置 3 の成形容器 31 のキャビティ 30 内の所定の設置位置に設置する。すなわち本実施例では、塊体 2 をキャビティ 30 に配置する際に、塊体 2 の一方の外壁面 2a から垂直にキャビティ 30 の一方の第 1 内壁面 36a まで達する距離を a とし、外壁面 2a に背向する塊体 2 の他方の外壁面 2b から垂直に第 1 キャビティ 30 の他方の第 1 内壁面 36b まで達する距離を b (a, b は同一軸上) とし、a/b の比を  $\alpha$  としたとき、 $a=b$  とし、 $\alpha$  の目標値を 1 に設定した。a 及び b は同一軸上に位置する。

【0036】上記した a, b のうち大きい側は、成形容器 31 のキャビティ 30 内に収容された塊体 2 の外壁面と成形容器 31 のキャビティ 30 の第 1 内壁面 36 とを結ぶ距離の最大距離を意味する。上記した a, b のうち小さい側は、成形容器 31 のキャビティ 30 内に収容された塊体 2 の外壁面 2a と成形容器 31 のキャビティ 30 の第 1 内壁面 36 とを結ぶ距離の最小距離を意味する。前記したように本実施例では  $a=b$  とされている。

【0037】上記したように塊体 2 を加圧延伸装置 3 の成形容器 31 のキャビティ 30 内の所定の設置位置に設置した状態において、第 1 加圧体 33 を矢印 M 方向に押し込み操作することにより下降させ、第 1 加圧面 32 で塊体 2 を加圧する。すなわち、第 1 加圧体 33 の第 1 加圧面 32 と第 2 加圧体 35 の第 2 加圧面 34 とで成形容器 31 のキャビティ 30 内の塊体 2 を加圧延伸させ、ホットプレス法により第 1 加圧延伸工程を実施する。このとき、温度  $450^\circ\text{C}$  で、圧力  $39.2\text{ MPa}$  ( $400\text{ kg f/cm}^2$ ) で延伸する。これにより  $60\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 6.7\text{ mm}$  のサイズをもつ延伸体 5 を作製する。延伸体 5 は横長形状をなし、横断面で四角板形状をなす。なお加圧延伸工程における加圧は 30 分～1 時間程度継続して行う。

【0038】上記した加圧延伸工程においては、塊体 2 は高さ方向に圧縮されて横方向 (つまり水平方向)、換言すれば、キャビティ 30 ののびる方向に延伸される。換言すると、延伸方向は、第 1 加圧体 33 による加圧方向と交差する方向である。これにより延伸体 5 におけるべき開面は、2 次元方向 (つまり水平方向) に沿って配向する度合が高くなる。

【0039】本実施例では、キャビティ 30 の幅サイズを意味する第 2 内壁面 37 間の間隔 D1 と、塊体 2 の幅サイズとは、実質的に相応している。従ってキャビティ 30 内に設置された塊体 2 は、キャビティ 30 ののびる方向 (矢印 X 方向) と交差する方向である矢印 Y 方向へは移動、延伸することができない。

【0040】上記した加圧延伸工程により形成した延伸体 5 から 12 個のチップ状の試験片を切り出した。各試験片について、ゼーベック係数 ( $\mu\text{V/K}$ )、電気伝導度 ( $/\Omega \cdot \text{m}$ )、熱伝導度 ( $\text{W/m} \cdot \text{K}$ ) をそれぞれ測定した。さらに性能係数 Z を以下の式より算出した。

【0041】性能係数 Z = { (ゼーベック係数)  $^2 \times$  (電気伝導度) } / (熱伝導度)

これらの結果を表 1 において  $\alpha$  が 1 の欄において示す。表 1 に示すように、 $\alpha$  が 1 のときには、本実施例に係る性能係数 Z のばらつきを意味する標準偏差は小さかった。すなわち、表 1 に示すように、ゼーベック係数の標準偏差は 0.4 であり小さく、電気伝導度の標準偏差は 4.6 であり小さく、性能係数 Z の標準偏差は 0.01 であり小さかった。従って、上記したように製造した延伸体 5 をカットして形成した複数個のチップを組み付けて熱電デバイスを形成すれば、熱電デバイスの熱電特性のばらつきが抑制され、熱電デバイスの性能が良好に確保される。

【0042】さらに本実施例では、上記したように形成した塊体 2 を用意し、各塊体 2 について、a, b の値を変えることにより a/b の比を変更して  $\alpha$  を適宜変更した形態で、加圧延伸を行ない、延伸体 5 をそれぞれ形成する。 $\alpha$  を変えた各試験片について、ゼーベック係数、

電気伝導度、熱伝導率をそれぞれ測定し、性能係数 $Z$ を上記した式に基づいて同様に計算で求めた。これも表1に示す。表1に示すように、 $\alpha$ が1.5または2または2.5または3のように小さい領域であれば、ゼーベック係数の標準偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指数の標準偏差は共に少なかった。

【0043】しかし表1に示すように、 $\alpha$ が3を越える

と、ばらつきを示す標準偏差が大きくなっている。その理由は、 $\alpha$ が大きい場合には、加圧延伸方向における左右で流動状態の差が大きくなるため、配向の度合いがばらつくからであると推察される。

[0 0 4 4]

【表 1】

		実施例 1					他例	
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
$\alpha$		1	1.5	2	2.5	3	4	b=0
測定試料数		12	12	12	12	12	12	12
ゼーベック 係数 ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	平均値	197	195	199	198	201	195	199
	標準偏差	0.4	0.5	0.4	0.9	1.5	7.1	4.4
電気伝導度 ( $\times 10^3$ $/\Omega \cdot \text{m}$ )	平均値	1204	1209	1164	1187	1112	1147	1187
	標準偏差	4.6	11.6	12.8	15.2	32.5	58.3	21.9
性能指數 ( $\times 10^{-3}/\text{K}$ )	平均値	3.11	3.06	3.10	3.10	3.09	2.97	3.13
	標準偏差	0.01	0.02	0.03	0.03	0.11	0.17	0.16
判定		○	○	○	○	○	○	○

【0045】上記した実施例1は、デバイスを構成する際に延伸体5から取り出すチップの数が多いときでも、少ないときでも、いずれも有効である。

【0046】<実施例2>図4及び図5は実施例2を示す。実施例2は前記した実施例1と基本的には同じ構成であり、従って $a=b$ とし、 $\alpha$ を1に規定している。実施例2は実施例1と基本的には同じ作用効果を奏する。以下異なる部分を中心として説明する。

【0047】図4及び図5は実施例2で用いる加圧延伸装置3Bを示す。加圧延伸装置3Bは、平面で四角形状のキャビティ30Bを備えた厚肉の筒形状の硬質材料で形成された成形容器31Bと、成形容器31Bの一端開口（上端開口）に嵌合されると共に平坦な第1加圧面32Bをもつ硬質材料で形成された第1加圧体33Bと、成形容器31Bの他端開口（下端開口）に嵌合されると共に平坦な第2加圧面34Bをもつ硬質材料で形成された第2加圧体35Bとを備えている。

【0048】キャビティ30Bは、平面で横長な実質的に四角形状をなしており、互いに対向すると共に鉛直方向に沿った平坦な2個1対の第1内壁面36B（36Ba, 36Bb）と、互いに対向すると共に鉛直方向に沿

30 った平坦な2個1対の第2内壁面37B(37Ba, 37Bb)とを備えている。

【0049】第2加圧体35Bの上端面である第2加圧面34Bの長さ方向の中央域には、浅底凹状をなす位置決め部8が形成されている。位置決め部8は加工延伸前の塊体2の下面である外壁面2dを嵌合し、キャビティ30Bにおいて加圧延伸方向の中央に塊体2を位置決めするためのものであり、従ってキャビティ30Bにおいて加圧延伸方向の中央域に形成されている。位置決め部8の平面形状は、塊体2の平面形状に相応する四角形状をなす。位置決め部8は、加工延伸前の塊体2の外壁面2a, 2bの下端部が対面する内壁面81と、加工延伸前の塊体2の下面である平坦状の外壁面2dが対面する平坦状の底面82とをもつ。底面82の深さは浅く設定されており、相対表示で塊体2の高さ寸法を100としたとき、延伸性の確保などを考慮して、1~10程度に設定されている。但しこれに限定されるものではない。

【0050】そして、実施例1と同様な手順で作製した熱電焼結体である塊体2を用い、図5(加圧延伸前の状態を示す)に示すように、加圧延伸装置3Bの成形容器50 31Bの位置決め部8に位置決めすることにより、塊体

2をキャビティ30Bの長さ方向の中央域に設置した状態で、キャビティ30B内に収容する。キャビティ30Bの幅サイズD1と熱電材料の塊体2の幅サイズは実質的に相応している。従って塊体2は、横長形状のキャビティ30ののびる方向、つまり矢印X方向において左右に延伸されることになり、矢印Y方向には延伸されない。すなわち一軸方向に沿った延伸が行われることになる。

【0051】本実施例においても、実施例1と同様に、第1加圧体33Bを矢印M方向に下降させて第1加圧面32Bで塊体2を加圧する。これにより第1加圧体33Bの第1加圧面32Bと第2加圧体35Bの第2加圧面34Bとで成形容器31Bのキャビティ30B内の塊体2を加圧延伸させ、加圧延伸工程を実施する。

【0052】本実施例では、加圧条件は前記した実施例1と同様であり、温度450℃、圧力3.9. 2 MPa (400 kgf/cm<sup>2</sup>)でホットプレス法により所定時間加圧する。これにより前記した各実施例と同じサイズ(6.0mm×2.0mm×6.7mm)をもつ延伸体5Bを作製する。

【0053】本実施例に係る加圧延伸工程では、塊体2は、前述したように、横長形状のキャビティ30Bののびる方向、つまり矢印X方向に延伸するものの、矢印X方向と90度異なる矢印Y方向には延伸されない。

【0054】上記した第1加圧延伸工程により、塊体2の厚みは塊体2は高さ方向に圧縮されて横方向(水平方

向)に延伸され、延伸体5Bが形成される。これにより延伸体5におけるべき開面は、2次元方向(水平方向)に配向する度合が高くなる。

【0055】そして第1延伸工程により形成した延伸体5Bから12個の試験片を切り出す。各試験片について、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率をそれぞれ測定し、性能係数Zを同様に計算で求めた。

【0056】本実施例においては、上記した同一の工程を実施して7個の延伸体5Bを作製した。この際、加圧

10 延伸前の塊体2は、第2加圧体35Bに設けた凹状の位置決め部8に嵌合してセットし、キャビティ30B内で毎回同じ位置に塊体2を設置する。これらについても同様に、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率を測定し、性能係数Zを計算で求めた。結果を表2に示す。

【0057】表2に示すように、延伸体5Bの数が増加したときであっても、ゼーベック係数の標準偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指数の標準偏差は少なく、熱電特性のばらつきは抑えられている。従って延伸体5Bから取り出したチップにより熱電デバイスを製造すれば、熱電特性が良好な熱電デバイスを提供することができる。その理由は、塊体2の設置位置が確実に毎回同じとなるため、各延伸体5Bにおける熱電材料の配向のばらつきが抑えられるためであると推察される。

【0058】

【表2】

		実施例2	比較例1
キャビティ内における塊体の位置決め	有り	無し	
測定試料数	7	7	
ゼーベック係数 ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	平均値	199	194
	標準偏差	0.7	1.6
電気伝導度 ( $10^3/\Omega \cdot \text{m}$ )	平均値	1169	1217
	標準偏差	17.6	39.7
性能指数 ( $\times 10^{-3}/\text{K}$ )	平均値	3.11	3.04
	標準偏差	0.04	0.11
判 定	◎	○	

【0059】さらに本実施例においては位置決め部8が形成されているため、延伸体5Bには、凹状の位置決め部8に型対象な凸部5mが形成される。このため延伸体5Bの配向関係の判別に有利となる。上記した実施例2

50 は、数多くの延伸体5Bを製造するときであって、デバイスを構成する際に各延伸体5Bから取り出すチップの数が多いときにおいて特に有効となり易い。

【0060】<比較例1>比較例1は、図4及び図5に

示す実施例2と基本的には同じ構成である。ただしキャビティ30Bには位置決め部8が設けられていない。比較例1では、実施例4と同様な手順で作製した熱電焼結体である塊体2を用い、加圧延伸装置3Bの成形容器31Bのキャビティ30B内に収容し、実施例2と同じ条件で加圧延伸工程を行なう。比較例1では、同一の工程を実施することにより7個の延伸体5Bを作製する。比較例1では、位置決め部8が設けられていないため、加圧延伸前の塊体2の設定位置は、毎回同一とはならず、ばらつく。手作業で行う場合には、塊体2の設定位置がかなりばらつき易い。

【0061】比較例1についても同様に、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率を測定して性能係数Zを計算で求めた。結果を表2に示す。表2に示すように、ゼーベック係数の標準偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指數の標準偏差は大きく、熱電特性のばらつきは大きかった。

【0062】その理由は、比較例1では塊体2がキャビティ30内で任意の位置に設置され、塊体2の数が多いとき、毎回、固定的な設置位置とはならないため、加圧延伸工程を実施したとき、材料の流動および配向が各延伸体においてばらつき易くなるためであると推察される。

【0063】<実施例3>実施例3を図6、図7に示す。実施例3は前記した実施例1と基本的には同じ構成であり、同じ作用効果を奏する。ただし、図6及び図7(加圧延伸前の状態)は実施例3で用いる加圧延伸装置3Cを示す。加圧延伸装置3Cは、平面でほぼ四角形状のキャビティ30Cを備えた厚肉の筒形状の硬質材料で形成された成形容器31Cと、成形容器31Cの一端開口(上端開口)に嵌合されると共に平坦な第1加圧面32Cをもつ硬質材料で形成された第1加圧体33Cと、成形容器31Cの他端開口(下端開口)に嵌合されると共に平坦な第2加圧面34Cをもつ硬質材料で形成された第2加圧体35Cとを備えている。

【0064】図6に示すように、加圧延伸装置3Cのキャビティ30Cは、平面で実質的に四角形状をなしており、互いに対向すると共に実質的に鉛直方向に沿った平坦な2個1対の第1内壁面36C(36Ca, 36Cb)と、互いに対向すると共に実質的に鉛直方向に沿った平坦な2個1対の第2内壁面37C(37Ca, 37Cb)とを備えている。

【0065】図6に示すように、キャビティ30Cの矢印X方向及び矢印Y方向の中央域には、浅底凹状の位置決め部8Cが形成されている。位置決め部8Cは、塊体2の下部を嵌合して位置決めするものであり、塊体2の平面形状と相応するように、平面で四角形状とされている。位置決め部8Cは、加工延伸前の塊体2の外端面2a, 2bの下端部が対面する内壁面81Cと、加工延伸前の塊体2の下面である外壁面2dが対面する底面82

Cとをもつ。

【0066】上記した実施例1と同様な手順で形成した熱電材料焼結体である塊体2を用い、図6に示すように、その塊体2を加圧延伸装置3Cの成形容器31Cの位置決め部8Cに位置決めし、塊体2をキャビティ30C内の中央域に収容する。図6に示すように、塊体2がキャビティ30Cに収容された状態では、塊体2の外壁面2a～2dの全周には空間が形成される。

【0067】本実施例ではキャビティ30C内に位置決め部8が設けられているため、塊体2をキャビティ30Cに設置する際に、塊体2の外壁面から垂直にキャビティ30の第1内壁面36C及び第2内壁面37Cまで達する線分(距離)のうち、同一軸上に位置する線分の最大距離をaとし、最小距離をbとし、aとbとの比(a/b)を $\alpha$ としたとき、塊体2をキャビティ30Cに設置することに毎回、 $\alpha$ を3を超えない範囲(一般的には1.5を超えない範囲)に確実に規定することができる。なお本例では実質的にa=bとされており、 $\alpha=1$ とされている。

【0068】また、塊体2をキャビティ30C内に設置した後、加圧延伸工程での加圧によって、塊体2は後述するように横方向(放射方向)に広がる。このとき塑性変形に伴って塊体2は材料流動を起こして横方向に広がるが、キャビティ30C内における塊体2の材料流動の最大距離は、図6における距離cである。一方、キャビティ30C内における塊体2の材料流動の最小距離は、図6における距離dである。そして、本例では、キャビティ30内に位置決め部8が設けられているため、上記最大流動距離cと最小流動距離dとの比を $\beta (=c/d)$ としたとき、塊体2をキャビティ30Cに設置することに毎回、 $\beta$ を3を超えない範囲に確実に規定することができる。

【0069】本実施例においても、図7に示すように、加圧延伸工程においては第1加圧体33Cを矢印M方向に下降させて第1加圧面32Cで塊体2を加圧する。これにより第1加圧体33Cの第1加圧面32Cと第2加圧体35Cの第2加圧面34Cとで成形容器31Cのキャビティ30C内の塊体2を加圧延伸させ、第1加圧延伸工程を実施する。上記した第1加圧延伸工程により、塊体2は高さ方向に圧縮されて塊体2の横方向(放射方向)に、つまり矢印110方向に広がる。これにより盤形状の延伸体5Cを作製する。

【0070】本実施例に係る加圧延伸工程では、塊体2はキャビティ30Cの中央域に配置されているため、前述したように塊体2はその周囲において放射方向に延伸される。延伸体5Cにおけるべき開面は2次元方向(水平方向)に配向する度合が高くなる。

【0071】延伸工程により形成した延伸体5Cから1個の試験片を切り出す。各試験片について、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率をそれぞれ測定して性能

係数 $Z$ を同様に算出した。ゼーベック係数の標準偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指数の標準偏差は大きく、熱電特性のばらつきは小さかった。

【0072】さらに図6及び図7に示す実施例3において、 $\alpha$ が3を越えない範囲で $\alpha$ が適宜変化するように、位置決め部8Cの位置を変更した。 $\alpha$ が変わると、 $\beta$ も変わる。このように $\alpha$ を変更した状態でそれぞれ、加圧延伸工程を実施し延伸体5Cを形成した。そして前述同様に、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率をそれぞれ測定し、性能係数 $Z$ を同様に計算で求めた。ゼーベック係数の標準偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指数の標準偏差は小さく、熱電特性のばらつきは小さかった。

【0073】実施例1の場合と同様に、 $\alpha$ ,  $\beta$ が3を越えると、ゼーベック係数の標準偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指数の標準偏差は大きくなる。具体的には $\alpha$ ,  $\beta$ が3を越えると、加圧延伸時に塊体2の延伸方向における左右で流動状態の差が大きくなるため、塊体2の内部で性能のばらつきが大きくなっている。

【0074】<実施例4>実施例4を図8、図9に示す。実施例4は実施例3と基本的には同じ構成であり、同じ作用効果を奏する。図8及び図9は実施例4で用いる加圧延伸装置3Dを示す。加圧延伸装置3Dは、平面で円形状のキャビティ30Dを備えた厚肉の筒形状の硬質材料で形成された成形容器31Dと、成形容器31Dの一端開口（上端開口）に嵌合されると共に平坦な第1加圧面32Dをもつ硬質材料で形成された第1加圧体33Dと、成形容器31Dの他端開口（下端開口）に嵌合されると共に平坦な第2加圧面34Dをもつ硬質材料で形成された第2加圧体35Dとを備えている。

【0075】第2加圧体35Dの第2加圧面34Dの中央域には、塊体2の下部を嵌合して位置決めする位置決め部8Dが形成されている。位置決め部8Dはキャビティ30の中央域に設けられている。位置決め部8Dは、加工延伸前の塊体2の外壁面2a, 2bの下端部が対面する内壁面81Dと、加工延伸前の塊体2の下面である外壁面2dが対面する底面82Dとをもつ。図8に示すように、加圧延伸装置3Dの成形容器31Dのキャビティ30Dは、平面で円形状をなしており、リング状に延設された内壁面36Dを備えている。

【0076】上記した実施例1と同様な手順で形成した熱電材料焼結体である塊体2を用い、図9に示すように、その塊体2を加圧延伸装置3Dの成形容器31Dの位置決め部8に位置決めし、塊体2を円形状のキャビティ30D内の中央域に収容する。このため塊体2の横向の周囲には空間が形成される。

【0077】キャビティ30D内に位置決め部8が設けられているため、本実施例においても、塊体2をキャビティ30Dに設置する際に、塊体2の外壁面から垂直にキャビティ30Dのリング形状の内壁面36Dまでに達する距離（線分）のうち、同一軸上において、最大距離

を $a$ とし、最小距離を $b$ とし、 $a/b$ の比を $\alpha$ としたとき、塊体2を設置する度ごとに毎回、 $\alpha$ が3を超えない範囲（一般的には1.5を超えない範囲）に確実に規定することができる。図8では実質的に $a=b$ とされており、 $\alpha$ は1とされている。

【0078】また、塊体2をキャビティ30D内に設置した後、加圧延伸工程での加圧によって、塊体2は後述するように横方向（放射方向）に広がる。このとき塑性変形に伴って塊体2は材料流動を起こして横方向に広がるが、キャビティ30D内における塊体2の材料流動の最大距離は、図8における距離 $c$ である。一方、キャビティ30D内における塊体2の材料流動の最小距離は、図8における距離 $d$ である。そして、本例では、キャビティ30D内に位置決め部8Dが設けられているため、上記最大流動距離 $c$ と最小流動距離 $d$ との比を $\beta (=c/d)$ としたとき、塊体2をキャビティ30Dに設置するごとに毎回、 $\beta$ を3を超えない範囲に確実に規定することができる。

【0079】本実施例においても、加圧延伸工程においては、第1加圧体33Dを矢印M方向に下降させて第1加圧面32Dで塊体2を加圧する。これにより第1加圧体33Dの第1加圧面32Dと第2加圧体35Dの第2加圧面34Dとで成形容器31Dのキャビティ30D内の塊体2を加圧延伸させ、第1加圧延伸工程を実施する。実施例4では、温度450°Cで、圧力39.2MPa (400kgf/cm²) でホットプレス法により所定時間加圧して延伸加工する。上記した第1加圧延伸工程により、塊体2は高さ方向に圧縮されて横方向（水平方向）に広がる。これにより円盤形状の延伸体5Dを作製する。

【0080】実施例4に係る加圧延伸工程では、塊体2はキャビティ30Dの中央域に配置されているため、塊体2はその周囲において放射方向つまり矢印112方向に沿って延伸される。延伸体5Dにおけるべき開面は2次元方向（水平方向）に配向する度合が高くなる。

【0081】延伸工程により形成した延伸体5Dから12個の試験片を切り出した。各試験片について、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率をそれぞれ測定して性能係数 $Z$ を同様に算出した。ゼーベック係数の標準偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指数の標準偏差は大きく、熱電特性のばらつきは小さかった。

【0082】さらに $\alpha$ ,  $\beta$ が3を越えない範囲で $\alpha$ が適宜変化するように、位置決め部8Dの位置を変更し、変更した状態でそれぞれ加圧延伸工程を実施し、延伸体5Dを形成する。そして前述同様に、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率をそれぞれ測定し、性能係数 $Z$ を同様に計算で求めた。ゼーベック係数の標準偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指数の標準偏差は小さく、熱電特性のばらつきは小さかった。

【0083】 $\alpha$ が3を越えると、ゼーベック係数の標準

偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指数の標準偏差は大きくなる。具体的には $\alpha, \beta$ が3を越えると、加圧延伸時に延伸体5Dの左右で流動状態の差が大きくなるため、延伸体5Dの内部で性能のバラツキが大きくなっている。

【0084】<実施例5>図10は実施例5を示す。実施例5は、図8及び図9に示す実施例4と基本的には同じ構成であり、基本的には同じ作用効果を奏する。ただし塊体2Hは立方体形状ではなく、円盤形状をなしており、平面で円形状をなしている。故に、位置決め部8Hは、塊体2Hの平面形状と相応するように、浅底の円形状の凹部で形成されており、キャビティ30Dの中央域に位置している。塊体2Hの外壁面2kはキャビティ30Dのリング形状の内壁面36Dと同様的配置とされている。

【0085】本実施例においても、塊体2Hを位置決め部8Hに位置決めした状態で、キャビティ30Dに設置する。このとき、塊体2の外壁面kから垂直にキャビティ30Dのリング形状の内壁面36Dまで達する線分において、同一軸上で、最大距離をaとし、最小距離をbとし、 $a/b$ の比を $\alpha$ としたとき、塊体2を設置する度ごとに毎回、 $a=b$ にすることができ、 $\alpha$ を確実に1(つまり3以内)に確実に規定することができる。このように塊体2Hはキャビティ30Dの中央域に配置されているため、加圧延伸工程では塊体2Hはその周囲において放射方向に延伸される。

【0086】<実施例6>実施例6を図11～図14に示す。実施例6は実施例1と基本的には同じ構成であり、同じ作用効果を奏する。以下、異なる部分を中心として説明する。実施例6では、第1加圧延伸工程及び第2加圧延伸工程の双方を行う。本実施例では、第1加圧延伸工程では、図11及び図12に示す加圧延伸装置3Fを第1加圧延伸装置として用いる。この加圧延伸装置3Fは、平面で四角形状の第1キャビティ30Fを備えた厚肉の筒形状の硬質材料で形成された第1成形容器31Fと、第1成形容器31Fの一端開口(上端開口)に嵌合されると共に平坦な第1加圧面32Fをもつ硬質材料で形成された第1加圧体33Fと、第1成形容器31Fの他端開口(下端開口)に嵌合されると共に平坦な第2加圧面34Fをもつ硬質材料で形成された第2加圧体35Fとを備えている。

【0087】第1キャビティ30Fは、平面で横長な四角形状をなしており、互いに対向すると共に鉛直方向に沿った平坦な2個1対の第1内壁面36F(36Fa, 36Fb)と、互いに対向すると共に鉛直方向に沿った平坦な2個1対の第2内壁面37F(37Fa, 37Fb)とを備えている。

【0088】第1配置工程では、上記した実施例1と同様な手順で作製した熱電材料焼結体である塊体2(サイズ: 20mm×20mm×20mm)を用いる。そし

て、塊体2を図12に示すように、加圧延伸装置3Fの第1キャビティ30F内に収容する。このとき塊体2の一方の外壁面2bが第1キャビティ30Fの第1内壁面36Fb(36F)に接触するように、塊体2は第1キャビティ30F内で片側に寄せて配置されている。この場合には第1配置工程では、塊体2の一方の外壁面2bが第1キャビティ30Fの第1内壁面36Fbに接触するようされているため、第1キャビティ30Fの第1内壁面36Fbが、第1キャビティ30Fののびる方向において塊体2を位置決めするための位置決め部として機能することができる。

【0089】また第1キャビティ30Fの幅サイズD1と塊体2の幅サイズは実質的に相応している。従って塊体2は、加圧されると、横長形状の第1キャビティ30Fののびる方向、つまり矢印X2方向にのみ延伸されることになり、矢印X2方向と90度異なる矢印Y2方向には実質的に延伸されない。すなわち一軸方向に沿った延伸が行われることになる。

【0090】第1加圧体33Fを矢印M方向に下降させて第1加圧面32Fで塊体2を加圧し、第1加圧体33Fの第1加圧面32Fと第2加圧体35Fの第2加圧面34Fとで塊体2を加圧延伸させ、第1加圧延伸工程を行なう。加圧は30分～1時間程度継続して行った。上記した第1加圧延伸工程により、塊体2は高さ方向に圧縮されて横方向(水平方向=矢印X2方向)に広がり、第1延伸体5(サイズ: 40mm×20mm×10mm)が形成される。第1延伸体5Fの厚みは、加圧延伸前の塊体2の厚みの約半分であると共に、第1延伸体5Fの長さは加圧延伸前の塊体2の長さの約2倍である。第1延伸体5Fは横断面で四角形状をなしており、互いに背向する外壁面5r, 5sをもつ。

【0091】第1加圧延伸工程を実施した後に、第1延伸体5Fに対して第2加圧延伸工程を実施する。従って本実施例では、加圧延伸装置3Fのほかに、図13及び図14に示す加圧延伸装置3Hを第2加圧延伸装置として用いる。加圧延伸装置3Hは、平面で横長な四角形状の第2キャビティ30Hを備えた厚肉の筒形状の硬質材料で形成された第2成形容器31Hと、第2成形容器31Hの一端開口(上端開口)に嵌合されると共に平坦な第1加圧面32Hをもつ硬質材料で形成された第1加圧体33Hと、第2成形容器31Hの他端開口(下端開口)に嵌合されると共に平坦な第2加圧面34Hをもつ硬質材料で形成された第2加圧体35Hとを備えている。

【0092】第2キャビティ30Hは、第1キャビティ30Fよりも延伸方向に沿って長くなるように、平面で横長の四角形状をなしており、互いに対向すると共に実質的に鉛直方向に沿った平坦な2個1対の第1内壁面36H(36Ha, 36Hb)と、互いに対向すると共に鉛直方向に沿った実質的に平坦な2個1対の第2内壁面37H(37Ha, 37Hb)とを備えている。

37H (37Ha, 37Hb)とを備えている。

【0093】上記した第1延伸体5Fを図13, 図14に示すように、第2加圧延伸装置3Hの第2キャビティ30Hに収容する。この場合には、第1加圧延伸工程の場合に対して、第1延伸体5Fを第2キャビティ30H内において逆方向に寄せて配置する。すなわち、第1延伸体5Fの図示左側の外壁面5rを第2キャビティ30Hの第1内壁面36Ha (36) に接触させる。このように第2配置工程では、第1延伸体5Fの図示左側の外壁面5rが第2キャビティ30Hの第1内壁面36Haに接触するようされているため、第1内壁面36Haが、第1キャビティ30Fののびる方向において塊体2を位置決めするための位置決め部として機能することができる。

【0094】上記したように第1延伸体5Fを第2キャビティ30H内に配置した状態で、第1加圧体33Hを矢印M2方向に下降させて第1加圧面32Hで第1延伸体5Fを加圧する。これにより第1加圧体33Hの第1加圧面32Hと第2加圧体35Hの第2加圧面34Hとで第1延伸体5Fを矢印X3方向に加圧延伸させ、第2加圧延伸工程を行ない、第2延伸体5Hを形成する。

【0095】即ち、第2加圧延伸工程により、第1延伸

体5Fはさらに厚み方向に圧縮されて横方向(水平方向)に広がり、第2延伸体5H(サイズ: 60mm×20mm×6.7mm)が形成される。第2延伸体5Hの厚みは6.7mmであり、加圧延伸前の第1延伸体5Fの厚み10mmの6.7/100であると共に、第2延伸体5Hの長さは60mmであり、加圧延伸前の第1延伸体5Fの長さ40mmの約3/2倍であった。第2延伸体5Hにおけるべき開面は2次元方向(水平方向)に配向する度合が高くなる。

【0096】第1加圧延伸工程及び第2加圧延伸工程の双方を順に実施して形成した第2延伸体5Hから12個の試験片を切り出した。各試験片について、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率をそれぞれ測定し、性能係数Zを同様に計算により求め、表3に示した。表3に示すように、ゼーベック係数の標準偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指数の標準偏差は少なかった。その理由は、加圧延伸方向における左右の流動状態の差が抑えられるため、延伸方向における左右の配向の度合いのばらつきが抑えられるためであると推察される。

【0097】

【表3】

実施例6		
測定試料数		12
ゼーベック 係数 ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	平均値	199
	標準偏差	0.6
電気伝導度 ( $10^3 \times$ $/(\Omega \cdot \text{m})$ )	平均値	1203
	標準偏差	6.3
性能指數 ( $\times 10^{-3}/\text{K}$ )	平均値	3.17
	標準偏差	0.04
判 定		◎

【0098】上記した実施例では、第1加圧延伸工程及び第2加圧延伸工程を順に実施する。しかしこれに限らず、第1加圧延伸工程及び第2加圧延伸工程を順に実施した後に、第3加圧延伸工程及び第4加圧延伸工程を順に実施することにしても良い。配向の均等化を図るために、第3加圧延伸工程の延伸方向と第4加圧延伸工程の延伸方向とを逆にする。

【0099】(適用例) 上記した加圧延伸方法に基づい

て形成した延伸体から複数個チップをカットし、各チップを組み付けて図15に示す熱電デバイスを製造する。熱電デバイスは、互いに対向する電気絶縁性をもつ一対の基板80, 82と、基板80, 82に形成された電極層85と、電極層85に半田付けされることにより基板80, 82間に搭載された複数個のチップ87とを備えている。各チップは87は直列に電気接続されている。給電されると、熱電作用により、基板80, 82のうち

の一方が冷却されると共に、基板80, 82のうちの他方が加熱される。

【0100】(付記)上記した実施例から次の記載も把握することができる。

・請求項1または2の構成( $\alpha$ または $\beta$ が3を越えないこと)と請求項2との構成(位置決め部)を併有した熱電材料の加圧延伸方法。

・請求項1または2の構成( $\alpha$ または $\beta$ が3を越えないこと)と請求項3(第1加圧延伸工程における延伸方向と、第2加圧延伸工程における延伸方向とは、互いに逆方向である)との構成を併有した熱電材料の加圧延伸方法。

・請求項2の構成(位置決め部)と請求項3(第1加圧延伸工程における延伸方向と、第2加圧延伸工程における延伸方向とは、互いに逆方向である)との構成を併有した熱電材料の加圧延伸方法。

・熱電特性を奏し得る熱電材料で形成された加圧対象物と、前記加圧対象物を収容するキャビティをもつ成形容器とを用意する工程と、前記加圧対象物を前記成形容器のキャビティ内に配置する配置工程と、前記成形容器のキャビティ内の前記加圧対象物を加圧体により加圧して前記加圧対象物を塑性加工により加圧延伸して延伸体を形成する加圧延伸工程とを順に実施する熱電材料の加圧延伸方法において、前記配置工程では、前記加圧対象物は、前記成形容器のキャビティの内壁面に対して前記加圧体の加圧方向と垂直な少なくとも一つの直線に平行な方向に前記加圧対象物の両側に隙間をもち、且つ、前記加圧対象物の両側に設けられた隙間のうちの一方の隙間における前記線分の長さをA1、他方の片側の隙間における前記直線の線分の長さをA2としたとき、 $A1 \geq A2$ であり、 $(A1/A2) < 3$ となるように配置されていることを特徴とする熱伝材料の加圧延伸方法。前記した実施例ではA1はaとして、A2はbとして表示されている。

#### 【0101】

【発明の効果】第1発明に係る熱電材料の加圧延伸方法によれば、配置工程では、成形容器のキャビティ内に収容された加圧対象物の外壁面から垂直に成形容器の内壁面まで達する距離のうち、最大距離/最小距離を $\alpha$ としたとき、 $\alpha$ が3を越えないように設定することを特徴とするものである。第1発明に係る方法によれば、加圧延伸の際における流動現象がキャビティの各部位によって過度に偏ることが抑制される。すなわちキャビティの各部位における流動状態の差が抑制される。従って、ゼーベック係数の標準偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指数の標準偏差を共に少なくすることができ、性能が安定した熱電デバイスを提供するのに有利となる。

【0102】第2発明に係る熱電材料の加圧延伸方法によれば、配置工程では、加圧延伸工程での塑性加工によって加圧対象物が塑性変形するときの材料流動距離のう

10

20

30

40

50

ち、最大流動距離cと最小流動距離bとの比 $\beta$ (=c/d)が3を超えないように加圧対象物をキャビティ内に配置することを特徴とするものである。第2発明に係る方法によれば、加圧延伸の際における流動現象がキャビティの各部位によって過度に偏ることが抑制される。すなわちキャビティの各部位における流動状態の差が抑制される。従って、ゼーベック係数の標準偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指数の標準偏差を共に少なくすることができ、性能が安定した熱電デバイスを提供するのに有利となる。

【0103】第3発明に係る熱電材料の加圧延伸方法によれば、成形容器は、加圧対象物をキャビティ内の設定位置に位置決めする位置決め部をもち、配置工程では、成形容器の位置決め部に加圧対象物を位置決めした状態でキャビティに配置するものである。第3発明に係る方法によれば、多数の塊体を加圧延伸させるときであっても、熱電材料で形成された加圧対象物は加圧延伸前にキャビティ内において特定の位置に毎回確実に位置決めされる。このため、数多くの延伸体を製造する場合であっても、加圧延伸された複数個の延伸体間における配向性のばらつきは、抑制される。これにより1回目に加圧延伸された延伸体の平均特性値と、2回目に加圧延伸された延伸体の平均特性値と、3回目に加圧延伸された延伸体の平均特性値との間におけるばらつきが低減される。4回目以降も同じである。従って、ゼーベック係数の標準偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指数の標準偏差を共に少なくすることができ、性能が安定した熱電デバイスを提供するのに有利となる。

【0104】第4発明に係る熱電材料の加圧延伸方法によれば、加圧対象物を第1成形容器の第1キャビティ内のうち第1キャビティ中心よりも一方に寄せて配置した状態で、第1加圧延伸工程を行い第1延伸体を形成する。その後、第1延伸体を第2成形容器の第2キャビティ内のうち第2キャビティ中心よりも一方と逆方向に寄せて配置し、その状態で、第2加圧延伸工程を行い第2延伸体を形成する。第1加圧延伸工程における延伸方向と、第2加圧延伸工程における延伸方向とは、互いに逆方向であるため、第2延伸体における材料流れの左右のばらつきが抑制される。よって第2延伸体における配向性の左右のばらつきが抑制される。従って、ゼーベック係数の標準偏差、電気伝導度の標準偏差、性能指数の標準偏差を共に少なくすることができ、性能が安定した熱電デバイスを提供するのに有利となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1に係り、塊体を成形する金型装置の断面図である。

【図2】実施例1に係り、加圧延伸装置の成形容器の平面図である。

【図3】実施例1に係り、加圧延伸直前の加圧延伸装置の断面図である。

【図4】実施例2に係り、加圧延伸装置の成形容器の平面図である。

【図5】実施例2に係り、加圧延伸直前の加圧延伸装置の断面図である。

【図6】実施例3に係り、加圧延伸装置の成形容器の平面図である。

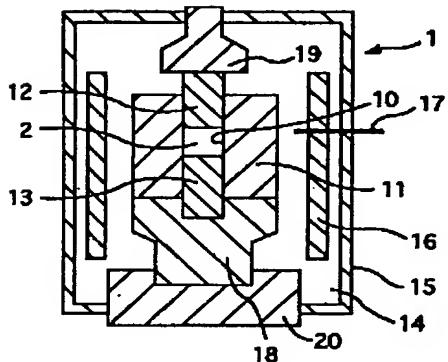
【図7】実施例3に係り、加圧延伸直前の加圧延伸装置の断面図である。

【図8】実施例4に係り、加圧延伸装置の成形容器の平面図である。

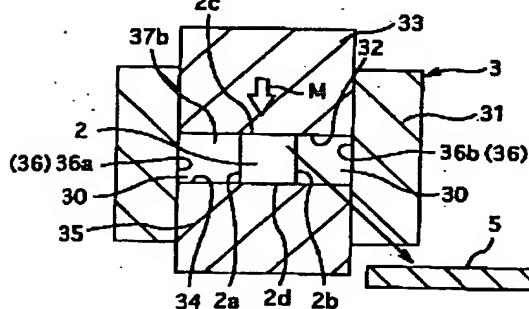
【図9】実施例4に係り、加圧延伸直前の加圧延伸装置の断面図である。

【図10】実施例5に係り、加圧延伸装置の成形容器の平面図である。

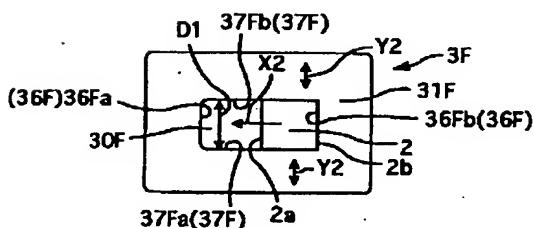
【図1】



【図3】



【図11】



【図11】実施例6に係り、加圧延伸装置の第1成形容器の平面図である。

【図12】実施例6に係り、加圧延伸直前の第1加圧延伸装置の断面図である。

【図13】実施例6に係り、別の加圧延伸装置の第2成形容器の平面図である。

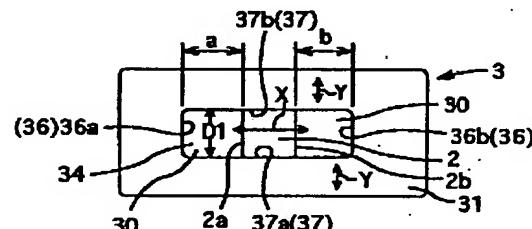
【図14】実施例6に係り、加圧延伸直前の第2加圧延伸装置の断面図である。

【図15】適用例に係り、延伸体から取り出したチップを搭載した熱電デバイスを模式的に示す断面図である。

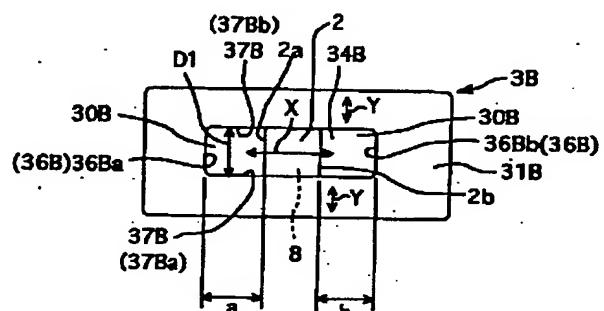
【符号の説明】

図中、2は塊体、2a～2dは外表面、30はキャビティ、31は成形容器、33は第1加圧体、35は第2加圧体、5は延伸体、8は位置決め部をそれぞれ示す。

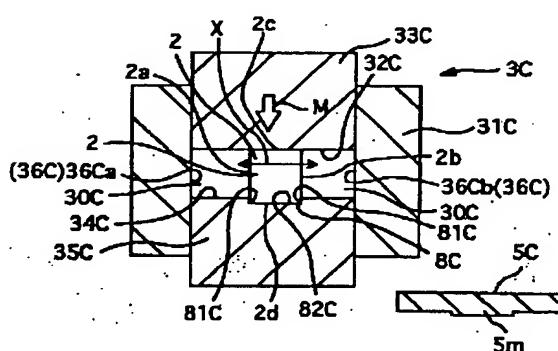
【図2】



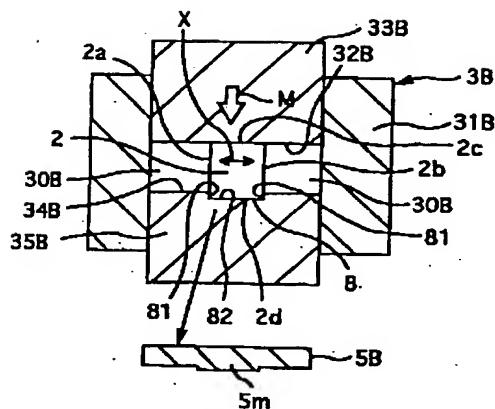
【図4】



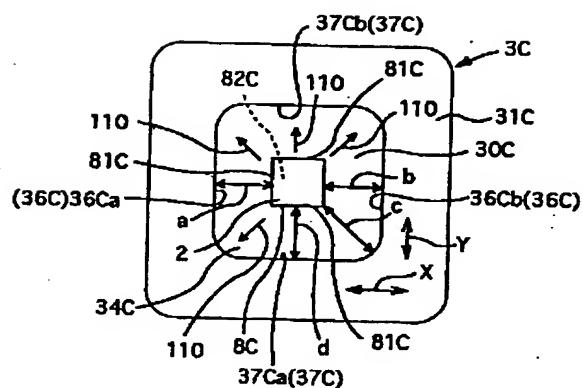
【図7】



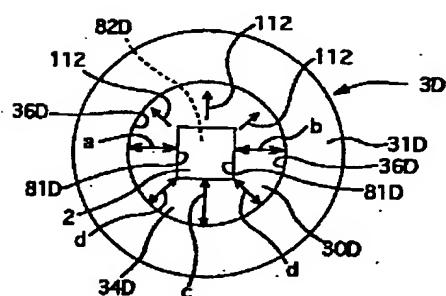
【図 5】



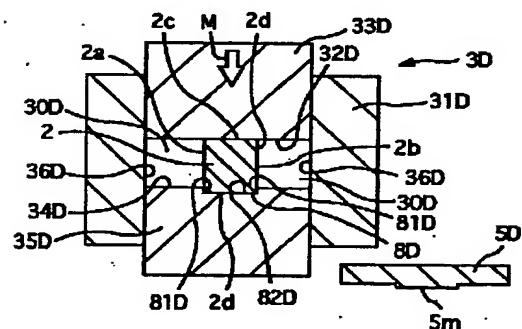
【図 6】



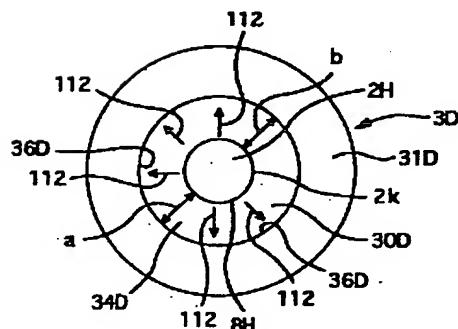
【図 8】



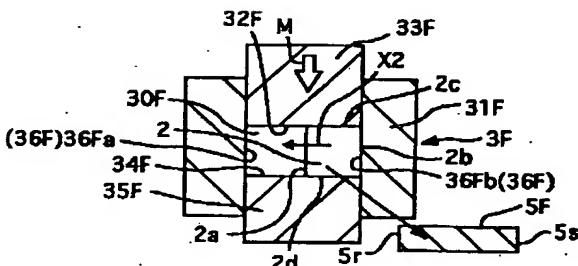
【図 9】



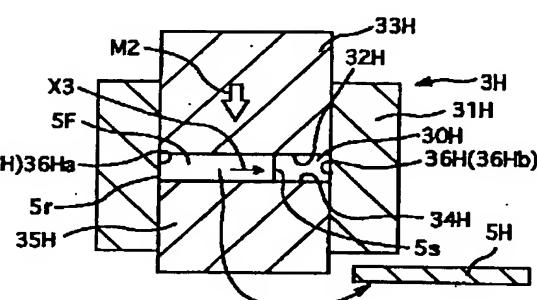
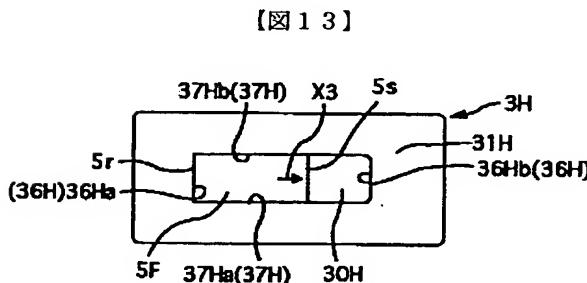
【図 10】



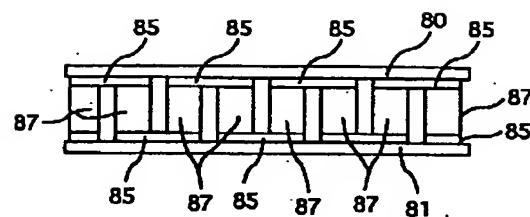
【図 12】



【図 14】



【図15】



---

フロントページの続き

(72)発明者 杉浦 裕胤

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内

(72)発明者 小島 宏康

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内